## (AQUEOUS MATERIAL FOR A SYSTEM TO PROTECT AGAINST CORROSION)

Roland Feola Maximilian Friedl Johann Gmoser -and-Willibald Paar

### PATENT APPLICATION

[In German] -with-Priority of

A 1513/2003 filed September 24, 2003

(11885\*34) 03/075-VAT

2004-I hereby certify that this paper or fee is

being deposited with the United States Pos Service "Express Mail Post Office to Assresse" service under 37CFR 1 10 on the APPLN, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

### Wäßrige Bindemittel für Korrosionsschutzsysteme

5 Die Erfindung betrifft wäßrige Bindemittel für Korrosionsschutzsysteme.

Kationisch stabilisierte wäßrige Bindemittel auf Basis von Epoxid-Amin-Addukten zählen zum Stand der Technik und werden in der Patentliteratur vielfach beschrieben. Vor allem auf dem Gebiet der kataphoretischen Elektrotauchlackierung werden sie als Bindemittel in Kombination mit blockierten Isocyanaten als Härterkomponente erfolgreich eingesetzt (z.B. EP-A 0249 850, EP-A 0 004 090, DE-A 3041 700, DE-A 33 00 583, DE-A 33 11 513).

Derartige Systeme müssen stets eingebrannt werden bei Temperaturen von ca. 160 °C bis ca. 180 °C, um die reaktiven Gruppen des blockierten Isocyanats freizusetzen und dadurch vernetzte Beschichtungen mit gutem Korrosionsschutz zu ergeben.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 1 208 187 sind bestimmte wasserverdünnbare Epoxid-Amin-Addukte bekannt, die ohne zusätzliche Härter, rein physikalisch trocknend, zu Beschichtungen führen, die eine gute Haftung auf Metallen aufweisen und einen guten Korrosionsschutz bieten.

In der EP-A 1 233 034 werden Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit fettsäuremodifizierten Epoxid-Amin-Addukten als Bindemittel für lufttrocknende, korrosionsfeste Überzüge beschrieben.

Die beiden zuletzt genannten Bindemittelklassen sind jedoch trotz dem bereits guten Korrosionsschutz weiter verbesserungsbedürftig.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich aus Umsetzungsprodukten von Epoxidharzen mit aminfunktionellen Fettsäureamiden zusammen mit weiteren epoxidreaktiven Komponenten wie Aminen und hydroxyfunktionellen Substanzen Bindemittel für Lacke herstellen lassen, die einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz auf metallischen Untergründen aufweisen, gegenüber ansonsten gleichartigen, nicht mit Fettsäureamiden modifizierten kationischen Systemen.

25

30

**◆** 

10

15

Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Bindemittel, enthaltend Umsetzungsprodukte ABC von Epoxidharzen A, Verbindungen B, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, vermöge derer sie mit Verbindungen mit Epoxidgruppen reagieren können, ausgewählt aus Verbindungen B1 mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe, Verbindungen B2 mit Säuregruppen und Verbindungen B3 mit phenolischen Hydroxylgruppen, und Fettsäureamiden C mit mindestens einer Amidgruppe und mindestens einem an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom, wobei dieses Stickstoffatom nicht Teil einer Amidgruppe oder einer Urethangruppe ist. Die Fettsäureamide C sind erhältlich durch Umsetzung von Fettsäuren C1 und Aminen C21 mit mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens einer sekundären Aminogruppe oder Aminen C22 mit mindestens zwei primären Aminogruppen.

5

10

15

20

25

Die Epoxidharze A können aliphatische oder aromatische Epoxidverbindungen sein mit mindestens einer, bevorzugt mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden aliphatische Mono- und Diepoxide A1 bzw. A2 eingesetzt, als Monoepoxide A1 werden Glycidyläther von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen und Glycidylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wobei die aliphatischen Alkohole und aliphatischen Carbonsäuren in weiter bevorzugter Weise mindestens ein tertiäres oder quaternäres Kohlenstoffatom aufweisen. Die Diepoxide A2 sind ausgewählt aus Diglycidyläthern von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Diglycidyläthern von Dihydroxy-Polyoxyalkylenen wie Polyäthylen- und Polypropylenglykol, Diglycidylestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und Diglycidyläthern von zweiwertigen Phenolen wie Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenyläther, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F) und 2,2-Bis-(4-hydroxy3,5-dimethylphenyl)propan (Tetramethylbisphenol A). Bevorzugt werden Bisphenol A-Diglycidyläther und Hexandioldiglycidyläther sowie Polypropylenglykoldiglycidyläther.

Die Verbindungen **B1** mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe sind bevorzugt solche, bei denen die Aminogruppen an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind. Besonders bevorzugt sind aliphatische Verbindungen, die linear, verzweigt oder cyclisch

sein können und 2 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt werden weiter Verbindungen B11, die neben mindestens einer sekundären oder primären Aminogruppe mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisen, und Verbindungen B12, die mindestens eine primäre und mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisen. Weitere bevorzugte Amine B13 sind solche, die mindestens zwei primäre Aminogruppen und mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisen. Es ist ebenfalls bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die mindestens zwei unterschiedliche Amine der genannten Verbindungsklassen enthalten, bevorzugt solche, die unterschiedlichen Klassen angehören. Geeignete Amine sind insbesondere Äthanolamin, Propanolamin, Diäthanolamin, Dipropanolamin, 4-Hydroxybutylamin, N-Methyläthanolamin, N-Äthyläthanolamin; N,N-Dimethylamino-äthylamin und -propylamin, N-(2-Aminoäthyl)-piperidin, N-(2-Aminoäthyl)-pyrrolidin, N-(2-Aminoäthyl)-piperazin; Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin und Pentaäthylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, sowie Polyäthylenimin. Besonders bevorzugt sind N,N-Diäthanolamin, Diäthylentriamin und Triäthylentetramin sowie N,N-Dimethylaminopropylamin.

15

20

10

5

Die geeigneten Verbindungen B2 mit Säuregruppen sind bevorzugt aliphatische Monocarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, die linear, verzweigt und cyclisch sein können und bevorzugt mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen. Besonders bevorzugt sind ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitoleinsäure, Erucasäure und Ricinolsäure sowie die aus natürlichen Fetten gewonnenen Mischungen, die mindestens einen Massenanteil von 20 %, bevorzugt mindestens 30 % an ungesättigten Fettsäuren enthalten. Unter den aus natürlichen Fetten gewonnen Fettsäuregemischen sind Leinölfettsäure und Tallölfettsäure besonders bevorzugt.

25

30

Geeignete Verbindungen **B3** mit phenolischen Hydroxylgruppen sind Mono- und Diphenole wie Phenol, Kresole, Xylenole, Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenyläther, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F) und 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan (Tetramethylbisphenol A). Besonders bevorzugt sind Bisphenol A und Bisphenol F sowie deren Mischungen.

Die Fettsäureamide C sind abgeleitet von Fettsäuren C1 mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 36 Kohlenstoffatomen, und bevorzugt mindestens einer olefinischen Doppelbindung, wobei es im Fall von zwei oder mehreren Doppelbindungen bevorzugt ist, daß diese nicht konjugiert sind, und Aminen C2, die bevorzugt lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Aminogruppe sind. Die Amine C2 sind ausgewählt aus Aminen C21 mit einer primären Aminogruppe und einer sekundären Aminogruppe und Aminen C22 mit mindestens zwei primären Aminogruppen. Geeignete Amine C21 sind beispielsweise N-(2-Aminoäthyl)-piperazin und 2-(2-Aminoäthyl)-pyrrolidin. Bevorzugt werden weiter als Amine C22 Oligo- und Polyalkylenamine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, insbesondere Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin sowie deren höhere Analoga, 3-(2-Aminoäthylamino)-propylamin, Dipropylentriamin und Tripropylentetramin, N,N-Bis(4-aminobutyl)amin (Bistetramethylentriamin) und N,N'-Bis(6-aminobutyl)-1,4-diaminobutan (Tristetramethylentetramin), sowie N,N-Bis(6-aminobexyl)-1,6-diaminobutan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel erfolgt bevorzugt so, daß zunächst durch Umsetzung der Fettsäuren C1 mit den Aminen C2 Fettsäureamide C synthetisiert werden, die mindestens eine sekundäre und/oder primäre Aminogruppe aufweisen. Diese aminofunktionellen Fettsäureamide C werden anschließend mit mindestens zwei der Verbindungen B vermischt, wobei Verbindungen B aus mindestens zwei unterschiedlichen Klassen B1, B2 und B3 eingesetzt werden. Anschließend wird eine erste Portion eines Epoxids A zugegeben, wobei es bevorzugt ist, hier ein Monoepoxid A1 einzusetzen. Die Reaktionsmischung wird erwärmt auf eine Temperatur von bevorzugt 60 °C bis 100 °C und solange reagiert, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind. In bevorzugter Weise wird anschließend mindestens eine weitere Verbindung B und eine zweite Portion eines Epoxids A zugegeben, wobei jetzt bevorzugt ein Diepoxid A2 eingesetzt wird. Die Reaktionsmischung wird dann wieder solange umgesetzt, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind. Danach wird dieses Reaktionsprodukt in Wasser, dem zuvor ein Neutralisationsmittel zugesetzt wurde, dispergiert und die gebildete Dispersion mit einer weiteren Portion eines Diepoxids A2 umgesetzt und wieder bis zum vollständigen Verbrauch aller Epoxidgruppen reagiert.

Das so hergestellte Bindemittel kann unmittelbar oder in Form eines pigmentierten Lacks zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Die so hergestellten Lacke können durch alle üblichen Methoden, wie Streichen, Rakeln, Sprühen, Spritzen, mit Aufziehwürfeln oder durch elektrostatische oder elektrophoretische Abscheidung aufgetragen werden. Die Lacke sind physikalisch trocknend, sie benötigen daher keinen zusätzlichen Härter. Es ist jedoch möglich, die Härtung durch Zusatz von Härtungsmitteln wie unblockierten oder blockierten mehrfunktionellen Isocyanaten oder Aminoplastharzen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur zu beschleunigen. Die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Lacke sind besonders geeignet zur Beschichtung von Metallen wie Eisen, Stahl, Aluminium, für mineralische Untergründe wie Stein und Beton, und wegen der Trocknung bei Raumtemperatur besonders für wärmeempfindliche Substrate wie Kunststoffe, Papier und Karton.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

15

10

5

Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

	BHMTA	Bishexamethylentriamin (Molare Masse 215 g/mol)
	TÖFS	Tallölfettsäure (Molare Masse 280 g/mol)
20	CE	®Cardura E 10 (Molare Masse 250 g/mol)
	BA	Bisphenol A (Molare Masse 228 g/mol)
	DMAPA	N,N-Dimethylaminopropylamin (Molare Masse 102 g/mol)
	EP	Flüssiges Diepoxidharz auf Basis von Bisphenol A (Molare Masse 380 g/mol)
	ES	Essigsäure (Molare Masse 90 g/mol)
25	DETA	Diäthylentriamin (Molare Masse 103 g/mol)
	TETA	Triäthylentetramin (Molare Masse 146 g/mol)
	EFS	Erdnußölfettsäure (Molare Masse 280 g/mol)
	INS	Isononansäure (Molare Masse 158 g/mol)
	DOLA	Diäthanolamin (Molare Masse 105 g/mol)
30	HDA	Hexamethylendiamin (Molare Masse 116 g/mol)

# Beispiel 1 Herstellung der aminofunktionellen Fettsäureamide

### Aminofunktionelles Fettsäureamid Al

5 215 g (1,0 mol) BHMTA wurden auf 40 °C erwärmt. Man ließ unter Rühren 560 g (2,0 mol) TÖFS während 15 Minuten zufließen und erhitzte den Ansatz nach Ende der Zugabe unter Ausnutzung der auftretenden leichten Exothermie (Neutralisationswärme) innerhalb von einer Stunde auf 150 °C. Unter Abtrennung des sich bildenden Reaktionswassers hielt man zunächst drei Stunden weiter bei 150 °C und erhitzte dann kontinuierlich innerhalb von ca. zwei Stunden weiter auf 180 °C. Man hielt so lange bei dieser Temperatur, bis eine Aminzahl von ca. 76 mg/g erreicht war (das entspricht einem Mol sekundärer Aminogruppen in dem Ansatz). Man erhielt einen bei Raumtemperatur pastösen braunen Feststoff mit einer Aminzahl von 75,3 mg/g und einer Säurezahl von 8,1 mg/g.

Analog zu A1 wurden noch weitere aminofunktionelle Fettsäureamide A2 bis A5 hergestellt gemäß den Angaben in der Tabelle 1:

Tabelle 1 Zusammensetzung der Fettsäureamide

20	Fettsäureamid		A 2	1 4 3	T		
		1		A 3	A 4	A 5	
		Masse in g	215	103	146	146	
	Amin	Stoffmenge in mol	1	1	1	1	
25		Art	ВНМТА	DETA	TETA	TETA	
		Masse in g	560	316	560	316	
	Fettsäure	Stoffmenge in mol	2	2	2	2	
		Art	EFS	INS	TÖFS	INS	
		Masse in g	739	383	670	426	
	Produkt	Aminzahl in mg/g	74,8	144	164,9	261,9	
		Rest-Säurezahl in mg/g	6,9	7,7	6	7.4	

#### Beispiel 2 Herstellung der wäßrigen Bindemittel

5

. 10

15

20

wäßrige Dispersion eines kationischen, Amidstrukturen enthaltenden Bindemittels B1

739 g (1,0 mol) des aminfunktionellen Fettsäureamids A1, 280 g (1,0 mol) TÖFS und 222 g (1,03 mol) BHMTA wurden auf 90 °C erwärmt und so lange gerührt, bis eine klare Schmelze gebildet war. Innerhalb von einer Stunde wurden dann 774 g (3,1 mol) CE zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlen bei 85 °C bis 90 °C gehalten wurde. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 85 °C wurden der Reihe nach 968 g (4,24 mol) BA, 206 g (1,96 mol) DOLA und 184 g (1,8 mol) DMAPA zugegeben. Nachdem alles klar geschmolzen war, wurden bei 80 °C innerhalb von neunzig Minuten eine erste Portion von 3230 g (8,5 mol) des Epoxidharzes EP zugegeben, wobei die Temperatur durch Exothermie bis auf 150 °C anstieg. Es wurde bei 150 °C so lange gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren (ca. eine Stunde). In einem Verdünnungsgefäß wurden 8800 g Wasser und 450 g einer wäßrigen Essigsäurelösung (Konzentration 60 %, 3,0 mol) vorgelegt und das Harz aus dem Reaktionsgefäß innerhalb von dreißig Minuten zugegeben. Die Temperatur der Mischung wurde auf 70 °C eingestellt, es wurde eine Stunde lang unter Rührung homogenisiert. Anschließend wurde portionsweise mit Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 45 % verdünnt. Die so erhaltene wäßrige Dispersion wurde auf 80 °C erwärmt, dann wurde eine zweite Portion von 400 g (1,05 mol) des Epoxidharzes EP zugegeben und die Mischung so lange unter Rühren bei 70 °C bis 80 °C gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Das erhaltene Endprodukt hatte einen Staudinger-Index von 60 cm³/g, gemessen in Dimethylformamid bei 20 °C.

Analog zur Dispersion des Bindemittels B1 wurden weitere Bindemitteldispersionen hergestellt gemäß den Angaben in Tabelle 2. Zur Herstellung des Bindemittels B7 wurde anstelle des aminofunktionellen Fettsäureamids ein Addukt V aus 1 mol HDA + 2 mol CE (molare Masse 616 g/mol), also ein amidfreies sekundäres Diamin eingesetzt.

Tabelle 2

				Т				-	_			Т					-					_			_						
Viskositāt bei	23 °C	in mPa·s		890					1536				1040					866				894					1081			980	
Festkörper-	Massenanteil	% ui		40					37,1			000	39,8					41,1	-			40,8					35,3			36,8	
Staudinger-	Index	in cm³/g		09					57,4			643	04,3				71.3	.,1,		-		65,8					1,60		0	28,8 8	
Festharz		Masse	ing	7273				(13.5	0435			7070	(70,				7356	000				7034				72.5	4/10		6301	1000	
Neutralisationsmittel	(Essigsäure)	3	in mol	3				27.2	2,73			2.55	ì				2.7	î		-		9,7		_	<del>- ,</del>	7	<u> </u>		273		
Neutral	(E)	Masse	in g	270	_			246				230		_			243				;	+67		_		Ę.	 ?		9	<del></del>	
		Ą		EP (E	EP (3)	- 1			EP (2)			_	EP (1)	EP (2)					EP (2)		_		EP (2)	(4)		CH 2	) (I) di	P (2)	P(1) 24	EP (2)	
Epoxidharz	Cto (F	Stommenge		1,5				T	1,05	-			8,5					6			-						8,5 E				
	Macca	TATADOC .	In g	\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \	400			3230	400			174	3230	089			750	420	08		50	420	380			74	230	80	3230	 8	
Stoffe	Art		TOES	BHMTA	BA	DOLA	DMAPA	TÖFS	BA	DOLA	UMAFA	TOFS	BHMTA	BA	DOLA	DMAPA	TOFS	BHMTA 3	BA 13	DMAPA	TOFS 7	BHMTA 3	BA 3	DOLA	DMAPA	BA 7	DOLA 3	DMAPA 3	TÖFS 3.	BA 40	DMAPA
Epoxid-reaktive Stoffe	Stoffmenge				4,24					- 5 - 1 - 8										1.8				7						۲, ۲	. «
Бр	Masse	<u>.</u> ت	280	222	896	706	184	260	935	210	5	216	617	006	3 2	104	715	517	210	184	280	215	935	210	184	456	710	184	260	210	184
	Arr		4				_	A 4			7					-					A 5				$\perp$	A 4		+;			_
Amid	Stoffmenge	in mol						-			-	-				-	4				-		•		-	-		-	-	<del></del>	
	Masse	.60	739			_	027	0/0	_		383	}		_		739	<u> </u>		_		426				029		_	919			$\dashv$
Bei- spiel			18				2,0	7			B3					B4					д С	-			B6	,		B7			$\dashv$
		ı	<b>Ω</b>				01	2				15					20				25	3			1	30		1_	-	76	)) 

Dabei wird die erste Portion des Epoxids EP als EP (1) und die zweite Portion als EP (2) bezeichnet.

### Beispiel 3 Anwendungstechnische Prüfung

Es wurden wäßrige Lacke gemäß der folgenden Rezeptur in Tabelle 3 hergestellt:

Tabelle 3 Lackrezeptur (Massen der Komponenten in g):

	22,90	Wasser						
	6,65	®Additol VXW 6208 (Dispergiermittel) (1)						
	12,55	®Kronos 2059 (2)						
	18,85	®Bayferrox 130 BM (3)						
10	9,65	®Blanc fixe N (4)						
	15,60	Zinkphosphat ZPA (5)						
	13,80	Talkum IT extra (6)						
	100,00	Pigmentpaste						
	63,00	Bindemittel (B1 bis B7 aus Tabelle 2)						
15	163,00	Pigmentierter Lack						

- 1 Surface Specialties Austria GmbH
- 2 Kronos Titan GmbH
- 3 Bayer AG

5

30

- 20 4 Sachtleben GmbH
  - 5 Heubach GmbH
  - 6 Dr. Alberti / Bad Lauterberg D

Dazu wurde aus den angegebenen Komponenten in der angeführten Reihenfolge zunächst eine Mischung hergestellt, diese Mischung wurde dann dreißig Minuten mit einem Dissolver bei 300 min<sup>-1</sup> dispergiert. Diese Pigmentpaste wurde dann mit dem Bindemittel B1 bis B7 aufgelackt.

Der erhaltene Lack wurde auf ein nicht phosphatiertes Stahlblech in einer Trockenfilmstärke von 40 µm bis 50 µm aufgetragen.

Tabelle 4 Lacktechnische Prüfergebnisse

Bindemittel	B 1	B 2	В3	B 4	B 5	В6	B 7
							Vergleich
Mechanische Prüfung							
Pendelhärte nach 7 Tagen Lagerung in s	51	44	63	66	59	90	77
Impact / direkt ° in in·lb; J	45; 5,1	50; 5,6	40; 4,5	50; 5,6	30; 3,4	30; 3,4	40; 4,5
Erichsen Tiefung § in mm	7	8	7	5	6	5	5
Gitterschnitt *	0	0	0	0	0	0	0
Korrosionsprüfung							
Salzsprühtest ~							
Rostgrad #	1	1	1	1	1	1 bis 2	3
Unterwanderung in mm	2	3	2	2	3	3	10

 $(1 \text{ in} \cdot \text{lb} = 25,4 \text{ mm} \cdot 0,453592 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} = 112,8 \text{ mJ})$ 

15 Erläuterungen:

° ISO 6272

§ DIN 53156

- \* Beurteilung Gitterschnitt gemäß DIN EN ISO 2409
- ~ DIN EN ISO 7253

20

5

10

- # Beurteilung Rostgrad:
- 0...keine Rostflecken
- 1...vereinzelt Rostflecken
- 2...ca. 20 % d. Fläche v. Rostflecken bedeckt
- 25 3...ca. 40 % d. Fläche v. Rostflecken bedeckt
  - 4... Mehr als 50 % d. Fläche v. Rostflecken bedeckt
  - 5... Gesamte Fläche rostig

Während die mechanischen Werte des mit dem Vergleichslack aus dem Bindemittel B7 lackierten Blech im Rahmen der Werte der Lacke mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel liegen, zeigt sich eine erhebliche Verbesserung in den Korrosionsschutzeigenschaften, sowohl beim Rostgrad im Salzsprühtest (von 3 für den Vergleich auf 1 bzw. 1 bis 2 für die erfindungsgemäß hergestellten Lacke), insbesondere aber bei der Unterwanderung. Eine derartige Verbesserung konnte nicht erwartet werden.

35

30

Mit Lacken, die Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit den erfindungsgemäßen aminofunktionellen Fettsäureamide enthalten, lassen sich daher erhebliche Verbesserungen in Korrosionsschutzlackierungen für unedle Metalle erzielen.

### Patentansprüche

- 1. Wasserverdünnbare Bindemittel, enthaltend Umsetzungsprodukte ABC von Epoxidharzen A, Verbindungen B, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, vermöge derer sie mit Verbindungen mit Epoxidgruppen reagieren können, ausgewählt aus Verbindungen B1 mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe, Verbindungen B2 mit Säuregruppen und Verbindungen B3 mit phenolischen Hydroxylgruppen, und Fettsäureamiden C mit mindestens einer Amidgruppe und mindestens einer Aminogruppe, erhältlich durch Umsetzung von Fettsäuren C1 und Aminen C2 mit mindestens einer sekundären und mindestens einer primären Aminogruppe.
- 2. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureamide C mindestens zwei Amidgruppen und mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten.

3. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren C1 6 bis 40 Kohlenstoffatome und mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen.

- 4. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine C2 lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Aminogruppe sind, ausgewählt aus Aminen C21 mit einer primären Aminogruppe und einer sekundären Aminogruppe und Aminen C22 mit mindestens zwei primären Aminogruppen.
  - Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A aliphatische oder aromatische Epoxidverbindungen mit mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül eingesetzt werden, wobei die Monoepoxide A1 ausgewählt sind aus Glycidyläthern von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen und Glycidylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, und die Diepoxide A2 ausgewählt sind aus Diglycidyläthern von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Diglycidyläthern von Dihydroxy-

25

30

5

10

Polyoxyalkylenen wie Polyäthylen- und Polypropylenglykol, Diglycidylestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und Diglycidyläthern von zweiwertigen Phenolen

- Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen B1 die Aminogruppen an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, daß die Verbindungen B1 linear, verzweigt oder cyclisch sind und 2 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Verbindungen B1 ausgewählt sind aus Verbindungen B11, die neben mindestens einer sekundären oder primären Aminogruppe mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisen, Verbindungen B12, die mindestens eine primäre und mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, und Verbindungen B13, die mindestens zwei primäre Aminogruppen und mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisen.
  - 7. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **B2** aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Monocarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sind, die mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen.
    - 8. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **B3** ausgewählt sind aus Mono- und Diphenolen.
    - 9. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Bindemitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
    - im ersten Schritt durch Umsetzung der Fettsäuren C1 mit den Aminen C2 Fettsäureamide C synthetisiert werden, die mindestens eine sekundäre und/oder primäre Aminogruppe aufweisen,
    - diese aminofunktionellen Fettsäureamide C anschließend im zweiten Schritt mit mindestens zwei der Verbindungen B vermischt werden, wobei Verbindungen B aus mindestens zwei unterschiedlichen Klassen B1, B2 und B3 eingesetzt werden,
    - anschließend im dritten Schritt eine erste Portion eines Epoxids A zugegeben wird und solange reagiert wird, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind,
    - danach dieses Reaktionsprodukt in Wasser, dem zuvor ein Neutralisationsmittel zugesetzt wurde, dispergiert wird und die gebildete Dispersion im vierten Schritt mit

20

25

30

einer weiteren Portion eines Diepoxids A2 umgesetzt und wieder bis zum vollständigen Verbrauch aller Epoxidgruppen reagiert wird.

- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an den dritten

  Schritt mindestens eine weitere Verbindung B und eine zweite Portion eines Epoxids A

  zugegeben, und die Reaktionsmischung dann solange umgesetzt wird, bis keine freien

  Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind.
- Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das als zweite Portion
   zugegebene Epoxid ein Diepoxid A2 ist.
  - 12. Verwendung von wasserverdünnbaren Bindemitteln nach Anspruch 1 zur Beschichtung von Metallen, mineralischen Untergründen, Kunststoffen, Paper und Karton.
- 13. Verwendung von wasserverdünnbaren Bindemitteln nach Anspruch 1 in Kombination mit Härtern ausgewählt aus blockierten und nicht blockierten mehrfunktionellen Isocyanaten und Aminoplastharzen zur Formulierung von Beschichtungsmitteln.

### Zusammenfassung

5

10

Wasserverdünnbare Bindemittel, enthaltend Umsetzungsprodukte ABC von Epoxidharzen A, Verbindungen B, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, vermöge derer sie mit Verbindungen mit Epoxidgruppen reagieren können, ausgewählt aus Verbindungen B1 mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe, Verbindungen B2 mit Säuregruppen und Verbindungen B3 mit phenolischen Hydroxylgruppen, und Fettsäureamiden C mit mindestens einer Amidgruppe und mindestens einer Aminogruppe, erhältlich durch Umsetzung von Fettsäuren C1 und Aminen C2 mit mindestens einer sekundären und mindestens einer primären Aminogruppe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung zum Beschichten von Metallen, mineralischen Untergründen und thermisch empfindlichen Substraten